

(5)

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 novembre 2002 (14.11.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/090468 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C10G 27/12, B01J 29/89

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP02/05213

(22) Date de dépôt international : 7 mai 2002 (07.05.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

01/06151

9 mai 2001 (09.05.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du
Prince Albert, 33, B-1050 BRUXELLES (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SCHOE-
BRECHTS, Jean-Paul [BE/BE]; Allée des Vignes,
7, B-1390 GREZ-DOICEAU (BE). LOUIS, Chantal
[BE/BE]; Rue du Potaerdenberg, 312A, B-1070 BRUX-
ELLES (BE).

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY
(Société Anonyme), Département de la Propriété Intel-
lectuelle, Rue de Ransbeek, 310, B-1120 BRUXELLES
(BE).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD,
SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasienn (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation
suivante US
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation
suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US
seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
requises

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR DESULPHURIZATION AND/OR DENITROGENATION OF A HYDROCARBON MIXTURE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE DÉSULFURATION ET/OU DÉSAZOTATION D'UN MÉLANGE D'HYDROCARBURES

(57) Abstract: The invention concerns a method for desulphurization and/or denitrogenation of a hydrocarbon mixture containing sulphur and/or nitrogenous compounds, comprising an oxidation step with hydrogen peroxide and a solid catalyst containing a met-allosilicate having been subjected to a silylating treatment with at least a silylating agent.

(57) Abrégé : Procédé de désulfuration et/ou désazotation d'un mélange d'hydrocarbures contenant des composés soufrés et/ou des composés azotés, comprenant une étape d'oxydation au moyen de peroxyde d'hydrogène et d'un catalyseur solide qui contient un métallo-silicate ayant subi un traitement de silylation au moyen d'au moins un agent de silylation.

WO 02/090468 A1

Procédé de désulfuration et/ou désazotation d'un mélange d'hydrocarbures

La présente invention concerne un procédé de désulfuration et/ou désazotation d'un mélange d'hydrocarbures contenant des composés soufrés et/ou des composés azotés, comprenant au moins une étape d'oxydation, dans laquelle on utilise, à titre d'oxydant, du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur solide, afin d'oxyder les composés soufrés et/ou les composés azotés.

D'une part, pour des raisons liées à certaines opérations catalytiques de raffinage, la présence de composés azotés basiques doit être limitée. Il est en effet connu que ce type de composés peut empoisonner les catalyseurs utilisés dans ces opérations (hydrodésulfurisation et craquage catalytique).

D'autre part, pour des raisons environnementales, les spécifications sur la teneur en soufre des carburants deviennent de plus en plus sévères. Ainsi, depuis l'an 2000, les teneurs maximales en soufre dans l'essence et le diesel, autorisées par l'Union Européenne, sont respectivement de 150 et 350 ppm en poids. A partir de 2005, ces limites tomberont à 50 ppm en poids. Des limitations sont également attendues pour le mazout de chauffage, pour lequel la spécification actuelle est de 2 000 ppm en poids de soufre.

Le procédé classique d'élimination du soufre des pétroles est basé sur la réaction d'hydrodésulfuration représentée par



où RSR' représente un composé soufré aliphatique, alicyclique ou aromatique.

Ce procédé connu présente certains inconvénients. Par exemple, le respect des nouvelles spécifications en soufre nécessite des conditions plus sévères d'hydrodésulfuration (excès d'hydrogène, plus haute température, plus haute pression, ...) et entraîne nécessairement une augmentation du coût des carburants. En outre, certains composés soufrés que l'on retrouve dans les coupes pétrolières, tels que les benzothiophènes et dibenzothiophènes substitués comme par exemple le 4-méthyl dibenzothiophène et le 4,6-diméthyl dibenzothiophène, sont très résistants à l'hydrodésulfuration. Le soufre qui y est présent est donc difficile à éliminer par cette voie.

Une alternative au procédé d'hydrodésulfuration basée sur l'oxydation des composés soufrés est décrite dans la publication intitulée "Mild Oxidation with

H₂O₂ over Ti-Containing Molecular Sieves - A very Efficient Method for Removing Aromatic Sulfur Compounds from Fuels" qui est parue dans "Journal of Catalysis 198, 179-186 (2001)". Il s'agit d'une oxydésulfuration au moyen de peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur solide tel que le titanosilicalite TS-1, la zéolite Ti-bêta ou la silice hexagonale mésoporeuse Ti-HMS, et éventuellement en présence d'un solvant polaire tel que l'acétonitrile ou un alcool.

Cette alternative connue présente certains inconvénients car elle nécessite l'addition d'un solvant organique polaire afin de conduire à une conversion plus élevée des composés soufrés en composés soufrés oxydés.

De plus, la demanderesse a constaté que, dans certains cas, en l'absence de solvant organique polaire rajouté, aucune oxydation ne se produit, en particulier avec les catalyseurs TS-1 et Ti-HMS. En outre, la demanderesse a constaté qu'avec la Ti-bêta en l'absence de solvant organique polaire rajouté, certains composés soufrés tels que les benzothiophènes et dibenzothiophènes substitués comme par exemple le 4-méthyldibenzothiophène et le 4,6-diméthyldibenzothiophène, ne sont pas oxydés.

La présente invention vise à éviter les inconvénients précités et à fournir un procédé nouveau d'élimination du soufre et/ou de l'azote dans les mélanges d'hydrocarbures qui permet de réduire significativement la teneur en soufre et/ou en azote, même en l'absence de solvant organique polaire rajouté.

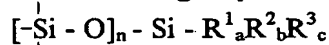
L'invention concerne dès lors un procédé de désulfuration et/ou de désazotation d'un mélange d'hydrocarbures contenant des composés soufrés et/ou des composés azotés, comprenant une étape d'oxydation au moyen de peroxyde d'hydrogène et d'un catalyseur solide qui contient un métallosilicate ayant subi un traitement de silylation au moyen d'au moins un agent de silylation.

Un catalyseur métallosilicate porte généralement à sa surface extérieure et/ou à la surface des pores des sites actifs contenant le métal. Lorsque le peroxyde d'hydrogène entre en contact avec ces sites actifs, ces derniers sont activés de manière à ce que, lorsqu'ils entrent en contact avec les composés soufrés et/ou les composés azotés, ils oxydent ces derniers et retournent à leur état initial. Donc, dans le procédé selon l'invention, le peroxyde d'hydrogène joue le rôle d'activant du catalyseur dont les sites actifs, une fois activés, oxydent les composés soufrés et/ou les composés azotés. Le plus souvent, le catalyseur présente à sa surface extérieure et à la surface des pores également des groupements [-Si - OH] qui donnent aux surfaces du catalyseur un caractère

hydrophile qui peut être plus ou moins prononcé selon la quantité de ces groupements.

Un des éléments caractéristiques de l'invention réside dans l'utilisation d'un catalyseur solide comprenant un métalosilicate qui a subi un traitement de silylation au moyen d'un agent de silylation. Il a en effet été constaté qu'un tel catalyseur permet d'éviter la mise en œuvre d'un solvant organique polaire supplémentaire et permet d'oxyder des composés soufrés, en particulier certains composés soufrés résistants à l'oxydation tels que les benzothiophènes et dibenzothiophènes substitués comme par exemple le 4-méthyldibenzothiophène et le 4,6-diméthyldibenzothiophène. Ce catalyseur permet également d'oxyder des composés azotés.

Le traitement de silylation effectué dans le procédé selon l'invention a pour fonction de faire réagir les groupements de formule $[-\text{Si} - \text{OH}]$, qui sont présents à la surface extérieure et /ou à la surface des pores du catalyseur solide, pour les transformer en des groupements silylés de formule



dans laquelle

- $n = 1, 2, 3$
- $a + b + c = 4 - n$
- $a, b, c = 0, 1, 2, 3$
- R^1, R^2 et R^3 sont comme définis plus loin.

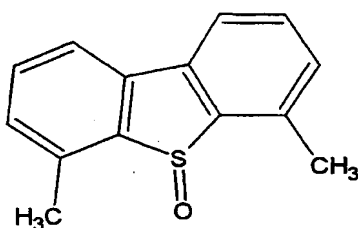
La surface du catalyseur est ainsi rendue moins hydrophile. Sans vouloir être liée par une explication théorique, la demanderesse pense que la meilleure performance en oxydation serait imputable à l'hydrophilicité réduite du catalyseur, qui conduirait à une interaction plus favorable des molécules de composés soufrés et/ou de composés azotés à oxyder avec l'environnement des sites actifs du catalyseur.

Par "mélange d'hydrocarbures", on entend désigner tout produit contenant majoritairement des hydrocarbures tels que des paraffines, des oléfines, des composés naphéniques et des composés aromatiques. Il peut s'agir de pétrole brut ou d'un dérivé du pétrole obtenu par tout traitement de raffinage connu. Le mélange d'hydrocarbures peut être choisi parmi les coupes pétrolières qui entrent dans la composition de tout type de carburant et de combustible. Parmi ceux-ci, on peut citer le kérosène, les carburants pour voiture tels que l'essence ou le diesel, et les combustibles domestiques comme par exemple le mazout de chauffage.

Par "composés soufrés" on entend désigner tous les composés présents dans le mélange d'hydrocarbures qui contiennent du soufre. Il s'agit en particulier de benzothiophène, de dibenzothiophène et de leurs dérivés mono- ou multisubstitués, plus spécifiquement le 4-méthyldibenzothiophène et le 4,6-diméthyldibenzothiophène.

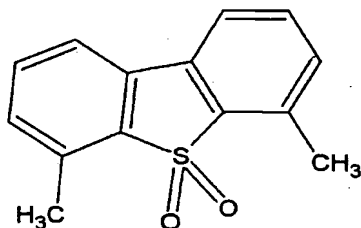
Par "désulfuration" on entend désigner tout traitement permettant de réduire la teneur en soufre du mélange d'hydrocarbures.

Les composés soufrés peuvent être oxydés par exemple en sulfoxydes,

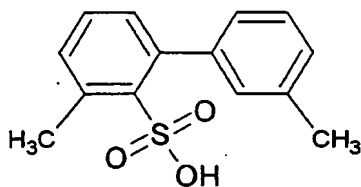


10 sulfones et acides sulfoniques correspondants. Dans le cas du 4,6-diméthyldibenzothiophène, le sulfoxyde correspondant présente la structure suivante

la sulfone correspondante présente la structure suivante



15 et l'acide sulfonique présente la structure suivante



Par "composés azotés" on entend désigner tous les composés présents dans le mélange d'hydrocarbures qui contiennent de l'azote. Il s'agit en particulier de

l'indole, du carbazole, de la quinoléine, de l'acridine, de l'aniline et de leurs dérivés mono- ou multisubstitués.

Par "désazotation" on entend désigner tout traitement permettant de réduire la teneur en azote du mélange d'hydrocarbures.

5 Les composés azotés peuvent être oxydés par exemple en oxydes d'amine, acridones, indigo et composés nitroso ou nitro.

Par "métallosilicate" on entend désigner tout solide contenant de l'oxyde de silicium et un oxyde d'au moins un métal capable d'activer le peroxyde d'hydrogène. Les métaux qui activent le peroxyde d'hydrogène incluent par
10 exemple l'argent, le cobalt, le cérium, le manganèse, le fer, le cuivre, le molybdène, le tungstène, le vanadium, le titane, le chrome, le zirconium, le hafnium, le niobium, le tantale et leurs mélanges. Le titane est préféré.

Le métallosilicate contient généralement une quantité du métal telle que le rapport molaire du silicium et du métal soit supérieur ou égal à 1, en particulier
15 supérieur ou égal à 4, plus particulièrement supérieur ou égal à 10 et de préférence supérieur ou égal à 15. La quantité de métal est telle que le rapport molaire du silicium et du métal est habituellement inférieur ou égal à 8 000, plus spécialement inférieur ou égal à 1 000, en particulier inférieur ou égal à 500, de préférence inférieur ou égal à 300, les valeurs inférieures ou égales à 55 étant
20 recommandées.

Le métallosilicate peut éventuellement contenir un oxyde d'un autre métal tel que l'aluminium. La quantité de l'autre métal dans le métallosilicate est généralement telle que le rapport molaire du silicium et de l'autre métal soit supérieur ou égal à 2, en particulier à 5 et de préférence à 15.

25 En variante, le métallosilicate peut être exempt de cet autre métal.

Les métallosilicates utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent être préparés par tout moyen connu adéquat.

Selon une première méthode, ils peuvent être préparés en faisant réagir une source de silicium avec une source du métal, et éventuellement une source de
30 l'autre métal, en présence d'un agent hydrolysant et éventuellement d'un agent structurant, afin d'obtenir une matrice solide contenant à la fois l'oxyde de silicium, l'oxyde du métal et éventuellement l'oxyde de l'autre métal. Cette matrice solide correspond au métallosilicate.

Selon une deuxième méthode, la source de silicium et éventuellement la
35 source de l'autre métal sont d'abord hydrolysées en présence d'un agent hydrolysant et éventuellement d'un agent structurant pour obtenir une matrice

solide contenant l'oxyde de silicium et éventuellement l'oxyde de l'autre métal. Ensuite, on fait réagir une source du métal avec cette matrice afin de greffer le métal à la surface externe et/ou interne de la matrice et ainsi obtenir le métallosilicate. Cette dernière étape de greffage peut éventuellement être
5 précédée d'une élimination complète ou partielle de l'autre métal par tout moyen connu adéquat, par exemple un traitement à la vapeur ou une extraction acide.

Dans ces deux méthodes :

- la source de silicium peut être choisie parmi les halogénures de silicium, les silices, les silicates de métaux alcalins ou alcalino-terreux et les alcoolates de silicium. Ces derniers conviennent particulièrement bien. Les méthanolates,
10 éthanolates, propanolates, butanolates linéaires ou ramifiés donnent de bons résultats. Le tétraéthylorthosilicate est préféré.
- la source du métal peut être choisie parmi les halogénures, les alcoolates et les composés organométalliques du métal. Dans la première méthode, les alcoolates du métal conviennent particulièrement bien. Les éthanolates,
15 propanolates et les butanolates linéaires ou ramifiés donnent de bons résultats. Les butanolates, en particulier de titane, sont préférés. Dans la deuxième méthode, les composés organométalliques conviennent particulièrement bien. On peut citer à titre d'exemple, le
20 dichlorodicyclopentadiényltitane.
- la source de l'autre métal peut être choisie parmi les halogénures, les oxydes, les hydroxydes et les alcoolates de l'autre métal. Les oxydes, hydroxydes et alcoolates conviennent bien.
- l'agent hydrolysant peut être choisi parmi les solutions aqueuses contenant
25 une base ou un acide. La base et l'acide peuvent être organiques ou inorganiques. Comme exemple de base, on peut citer l'ammoniac, les hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux, les amines et les hydroxydes de tétraalkylammonium. Ces derniers sont préférés. Comme exemple d'acide, on peut citer les acides minéraux tels que les acides halogénés et les acides
30 oxygénés, et les acides organiques sulfoniques ou carboxyliques. Les acides dont le pKa dans l'eau est inférieur ou égal à -1,74 sont préférés.
- l'agent structurant peut être choisi parmi ceux qui conduisent à la structure souhaitée. Comme exemples d'agent structurant, on peut citer les amines, les phosphines, les sels d'ammonium quaternaires et les sels de phosphonium
35 quaternaires.

Le métalosilicate utilisé dans le procédé de l'invention peut présenter une structure cristalline ou amorphe. Par "structure cristalline", on entend une structure qui présente au moins une raie de diffraction aux rayons X. Par "structure amorphe", on entend une structure qui n'a pas de raie de diffraction aux rayons X. Il peut par exemple s'agir de silices cristallines ou amorphes sur lesquelles le métal est greffé, de zéolites contenant le métal ou de cogels contenant des oxydes de silicium et du métal. Lorsque le métal est le titane, on peut citer comme exemples, des zéolites à pores moyens telles que le TS-1 (décrit dans la publication G. Perego et al, Studies in Surface Science and Catalysis, 1986, vol.28, p. 129) et le TS-2 (décrit dans J. Sudhakar Reddy et al, Zeolites, 1992, vol.12, p.95), des zéolites à pores larges du type Ti-MOR (décrite dans P. Wu et al, Journal of Catalysis, 1997, vol. 168, p.400), Ti-bêta (décrite dans T. Blasco et al, Journal of Physical Chemistry B, 1998, vol. 102, p. 75) et Ti-Y (décrite dans K.J. Balkus et al, Studies in Surface Science and Catalysis, 1997, vol. 110, p. 999), des zéolites à pores extra larges telle que la Ti-UTD-1 (décrite dans K.J. Balkus et al, Studies in Surface Science and Catalysis, 1996, vol. 101, p. 1341), des solides mésoporeux du type Ti-MCM-41 (décrits dans A. Corma et al, Journal of Chemical Society, Chemical Communications, 1994, p.147) ou Ti-HMS (décrits dans M. Kruk, Microporous Materials, 1997, vol. 9, p.173), et des cogels amorphes à base d'oxydes de silicium et de titane (décrits dans D.C.M. Dutoit, Journal of Catalysis, 1995, vol.153, p.165). Les zéolites Ti-bêta et Ti-Y, les silices mésoporeuses contenant du titane et présentant la structure cristalline du Ti-MCM-41, les silices hexagonales mésoporeuses contenant du titane et présentant la structure cristalline du Ti-HMS, et les cogels à base d'oxydes de silicium et de titane donnent de bons résultats.

Le métalosilicate utilisé dans le procédé selon l'invention présente généralement une surface spécifique supérieure ou égale à $1 \text{ m}^2/\text{g}$, en particulier supérieure ou égale à $20 \text{ m}^2/\text{g}$, et de préférence supérieure ou égale à $100 \text{ m}^2/\text{g}$, les valeurs supérieures ou égales à $200 \text{ m}^2/\text{g}$ étant les plus recommandées. La surface spécifique est habituellement inférieure ou égale à $1200 \text{ m}^2/\text{g}$, plus spécialement inférieure ou égale à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence inférieure ou égale à $800 \text{ m}^2/\text{g}$, les valeurs inférieures ou égales à $600 \text{ m}^2/\text{g}$ étant les plus courantes.

Le métalosilicate utilisé dans le procédé selon l'invention présente généralement un volume poreux supérieur ou égal à $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$, en particulier supérieur ou égal à $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$, et de préférence supérieur ou égal à $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le volume poreux est habituellement inférieur ou égal à $5 \text{ cm}^3/\text{g}$, plus spécialement

inférieur ou égal à $3 \text{ cm}^3/\text{g}$, les valeurs inférieures ou égales à $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ étant les plus courantes. Le métallo-silicate utilisé dans le procédé selon l'invention peut être non poreux.

5 Selon une première variante du procédé selon l'invention, le traitement de silylation est effectué pendant la fabrication du métallo-silicate. Trois cas de figures sont possibles.

10 Selon le premier cas, on fait réagir une source de silicium avec une source du métal en présence d'un agent hydrolysant, éventuellement d'une source d'un autre métal, éventuellement d'un agent structurant, et en présence de l'agent de silylation, afin d'obtenir en une seule étape une matrice solide qui correspond au métallo-silicate silylé.

15 Selon le deuxième cas, la source de silicium est d'abord hydrolysée, dans une première étape, en présence d'un agent hydrolysant, éventuellement d'un agent structurant, éventuellement d'une source d'un autre métal, et d'un agent de silylation, pour obtenir une matrice solide à base d'oxyde de silicium contenant des groupements silylés. Ensuite, dans une deuxième étape, on fait réagir une source du métal avec cette matrice afin de greffer le métal à la surface externe et/ou interne de la matrice et ainsi obtenir le métallo-silicate silylé.

20 Selon le troisième cas, la source de silicium est d'abord, dans une première étape, hydrolysée en présence d'un agent hydrolysant et éventuellement d'un agent structurant et éventuellement d'une source d'un autre métal pour obtenir une matrice solide à base d'oxyde de silicium. Ensuite, dans une deuxième étape, on fait réagir cette matrice solide avec l'agent de silylation, et enfin, dans une troisième étape, avec une source du métal pour ainsi obtenir le métallo-silicate silylé.

25 Dans ces trois cas de figures, les sources de silicium, les sources du métal, les sources de l'autre métal, les agents hydrolysants et les agents structurants sont ceux définis avant.

30 Dans les premier et deuxième cas de la première variante, l'étape dans laquelle l'agent de silylation est mis en œuvre est généralement effectuée à une température de 15 à 200°C . Elle est souvent réalisée à une pression de 1 à 30 bar. La durée de cette étape est couramment de 1 h à 10 jours.

35 Dans le troisième cas de la première variante, le traitement de silylation peut être effectué de différentes façons connues. Par exemple, la matrice solide peut être mélangée avec un agent de silylation, de préférence liquide, et éventuellement en présence d'un solvant et d'un catalyseur, le plus souvent à une

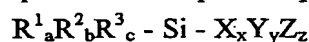
température de 15 à 450 °C, comme décrit dans K.D. Mc Murtrey, Journal of Liquid Chromatography, 1988, vol.11, n° 16, p. 3375. Ou encore, la matrice solide peut être chauffée à une température de 100 à 450 °C avant d'être mise en contact avec l'agent de silylation, comme décrit dans le brevet FR 2305390.

- 5 Dans le troisième cas de la première variante, le traitement de silylation peut être réalisé en batch ou en continu. Le temps nécessaire pour permettre à l'agent de silylation de réagir avec la surface de la matrice solide dépend de la température et de l'agent utilisé. Les plus faibles températures requièrent les temps les plus longs. Des durées de 0,1 à 48 h sont généralement utilisées. On opère couramment à une pression de 1 à 10 bar et de préférence à pression atmosphérique.

Selon une deuxième variante du procédé selon l'invention, le traitement de silylation est effectué dans une étape ultérieure à la fabrication du métallo-silicate selon une des deux méthodes décrites plus haut.

- 15 Dans la deuxième variante, le traitement de silylation peut être effectué comme dans le troisième cas de la première variante tel que décrit plus haut.

L'agent de silylation utilisé dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi les composés répondant à la formule générale



- 20 dans laquelle

- $a + b + c + x + y + z = 4$
 $a + b + c = 1, 2, 3$
 $x + y + z = 1, 2, 3$
 $a, b, c, x, y, z = 0, 1, 2, 3$
- 25 - R^1, R^2 et R^3 sont identiques ou différents et choisis parmi l'hydrogène et les radicaux organiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone, aliphatiques, alicycliques ou aromatiques, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, substitués ou non substitués, qui peuvent éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les halogènes (de préférence le fluor), l'azote, l'oxygène, le silicium, le phosphore et le soufre, R^1, R^2 et R^3 n'étant pas simultanément l'hydrogène,
- X, Y et Z sont identiques ou différents et choisis parmi (1) l'hydrogène, (2) un atome d'halogène, (3) un groupement nitrile, (4) un groupement azoture, (5) un radical choisi parmi $-OR^4, -O-SO_2-R^4, -O-SO_2-OR^4, -SR^4, -NR^4R^5, -SiR^4R^5R^6$ dans lesquels R^4, R^5 et R^6 sont identiques ou différents et choisis parmi tous les radicaux mentionnés dans la définition de R^1, R^2 et R^3 , (6) un

hétérocycle pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les halogènes (de préférence le fluor), l'azote, l'oxygène et le soufre, et (7) les radicaux hydrocarbonés contenant jusqu'à 20 atomes de carbone et pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les halogènes (de préférence le fluor), l'azote et l'oxygène.

On peut citer à titre d'exemples des alcoxysilanes, des halogénosilanes, des disilazanes, des siloxanes, des silylimidates, des silylamides, des silylamines, des sulfonates de silyle, des sulfates de silyle, des carboxylates de silyle, des silylurées, et leurs mélanges. Parmi les alcoxysilanes, on préfère le méthyltriméthoxysilane, le méthyltriéthoxysilane, le phényltriméthoxysilane et le phényltriéthoxysilane. Parmi les halogénosilanes, on préfère le chlorotriméthylsilane, le bromotriméthylsilane, l'iodotriméthylsilane, le chlorotriisopropylsilane, le chloro-t-butyldiméthylsilane, le dichlorodiméthylsilane et le chlorodiméthylphénylsilane. Parmi les disilazanes, on préfère l'hexaméthylidisilazane. Parmi les siloxanes, on préfère l'hexaméthylidisiloxane. Parmi les silylimidates, on préfère le N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide et le N,O-bis(triméthylsilyl)acétamide. Parmi les silylamides, on préfère le N-méthyl-N-triméthylsilyltrifluoroacétamide et le N-méthyl-N-triméthylsilylacétamide. Parmi les silylamines, on préfère le N-triméthylsilylimidazole. Parmi les sulfonates de silyle, on préfère le trifluorométhanesulfonate de triméthylsilyle. Parmi les sulfates de silyle, on préfère le sulfate de bis(triméthylsilyle). Parmi les carboxylates de silyle, on préfère le trifluoroacétate de triméthylsilyle. Parmi les silylurées, on préfère la N,N'-bis(triméthylsilyl)urée.

Lorsque le traitement de silylation est réalisé selon le premier ou le deuxième cas de la première variante décrite plus haut, l'agent de silylation est de préférence au moins un alcoxysilane.

Lorsque le traitement de silylation est réalisé selon le troisième cas de la première variante décrite plus haut, ou selon la deuxième variante décrite plus haut, l'agent de silylation est de préférence choisi parmi les halogénosilanes, les disilazanes, les siloxanes, les silylimidates, les silylamides, les silylamines, les sulfonates de silyle, les sulfates de silyle, les carboxylates de silyle, les silylurées, et leurs mélanges.

Dans le procédé selon l'invention, on peut distinguer, dans le milieu réactionnel d'oxydation, trois phases : une phase organique constituée essentiellement du mélange d'hydrocarbures, une phase aqueuse contenant

essentiellement de l'eau, le peroxyde d'hydrogène et éventuellement un solvant organique rajouté, et une phase solide constituée du catalyseur solide. On préfère travailler en l'absence de solvant organique rajouté. On préfère également travailler en l'absence d'acide organique.

- 5 L'étape d'oxydation du procédé selon l'invention consiste à mettre en contact le mélange d'hydrocarbures, le peroxyde d'hydrogène, le catalyseur solide et un éventuel solvant rajouté, par tout moyen connu assurant un contact intime des différentes phases.

- 10 La quantité de catalyseur solide mise en œuvre dans le procédé selon l'invention doit être suffisante pour permettre une oxydation rapide des composés soufrés et/ou des composés azotés. Elle dépend de la teneur en métal, des conditions d'oxydation et du type de réacteur utilisé. Cette quantité de catalyseur est généralement telle que le nombre de moles du métal mises en œuvre et rapporté au nombre de moles de peroxyde d'hydrogène présentes dans le milieu réactionnel d'oxydation soit supérieur ou égal à 0,00015, en particulier à 0,00065
15 et de préférence à 0,0015. Ce rapport est habituellement inférieur ou égal à 0,5, de préférence à 0,0465, plus spécialement à 0,0075 et le plus souvent à 0,0035. Un rapport supérieur ou égal à 0,00015 et inférieur ou égal à 0,5 convient.

- 20 Dans l'étape d'oxydation du procédé selon l'invention, le catalyseur est généralement mis en œuvre sous forme de particules, pouvant être obtenues par tout procédé connu. On pense aux formes de particules les plus diverses telles que notamment les poudres, les billes, les pastilles, les extrudés ou les structures en nids d'abeilles. Le catalyseur peut être mis en œuvre en suspension dans le milieu d'oxydation ou sous forme d'un lit fixe. La taille moyenne de ces
25 particules dépend du type de mise en œuvre. Pour un procédé où le catalyseur est en suspension, la taille moyenne des particules est en général supérieure ou égale à 5 μm , plus particulièrement à 10 μm et tout particulièrement à 50 μm . La taille moyenne des particules est habituellement inférieure ou égale à 500 μm , plus particulièrement à 250 μm et tout particulièrement à 150 μm . Des tailles
30 moyennes supérieures ou égales à 100 μm et inférieures ou égales à 125 μm conviennent particulièrement bien. Pour un procédé où le catalyseur est utilisé en lit fixe, la taille moyenne des particules est généralement supérieure ou égale à 0,5 mm, plus particulièrement à 1 mm et tout particulièrement à 2 mm. La taille moyenne des particules est couramment inférieure ou égale à 100 mm, plus
35 particulièrement à 75 mm et tout particulièrement à 50 mm. Des tailles

moyennes supérieures ou égales à 5 mm et inférieures ou égales à 30 mm conviennent particulièrement bien.

Dans le procédé selon l'invention, l'oxydation est généralement réalisée à une température supérieure ou égale à 0 °C, en particulier à 10 °C et de
5 préférence à 20 °C. La température est habituellement inférieure ou égale à 200 °C, de préférence à 100 °C, en particulier à 90 °C et tout particulièrement à 80 °C. Des températures de 25 à 70 °C conviennent bien.

Dans le procédé de l'invention, le peroxyde d'hydrogène est en général mis en œuvre dans la réaction d'oxydation sous forme d'une solution aqueuse. Cette
10 solution présente le plus souvent une concentration en peroxyde d'hydrogène supérieure ou égale à 1 % en poids, en particulier à 10 % en poids. La concentration en peroxyde d'hydrogène est couramment inférieure ou égale à 80 %, en particulier à 70 %. Une concentration de 30 à 60 % en poids convient bien.

La quantité de peroxyde d'hydrogène présente dans le milieu réactionnel
15 d'oxydation dépend de la quantité de soufre et/ou d'azote présent dans le mélange d'hydrocarbures. Le rapport molaire peroxyde d'hydrogène/[soufre et/ou azote présent(s) dans le mélange d'hydrocarbures] est généralement supérieur ou égal à 1, en particulier à 2. Ce rapport est souvent inférieur ou égal à 5 000, en particulier à 3 000. Les rapports de 3 à 1 500 conviennent particulièrement bien.

La phase aqueuse qui entre en contact avec le mélange d'hydrocarbures est
20 mise en œuvre en un volume tel que le rapport des volumes de cette phase aqueuse et du mélange d'hydrocarbures assure une dispersion optimale des phases. Ce rapport est généralement inférieur ou égal à 0,5, en particulier à 0,4. Il est habituellement supérieur ou égal à 0,01, en particulier à 0,05. Des valeurs
25 supérieures ou égales à 0,075 et inférieures ou égales à 0,3 sont préférées.

Dans le procédé selon l'invention, l'oxydation peut être réalisée à la pression atmosphérique ou à une pression suratmosphérique. On préfère travailler à la pression atmosphérique.

L'oxydation peut être précédée d'une ou plusieurs étapes
30 d'hydrodésulfuration. Elle peut également être suivie d'une ou plusieurs étapes de séparation des composés soufrés oxydés et/ou des composés azotés oxydés. Ces séparations peuvent être effectuées de toute manière connue, par exemple par distillation, par extraction au moyen de solvants, par adsorption sur des solides, par pyrolyse, par hydrolyse acide ou basique ou par précipitation.

35 Le procédé selon l'invention peut être effectué en continu ou en discontinu.
Exemples 1 à 8 : Préparation de catalyseurs

Exemple 1 - Synthèse d'une zéolite Ti-β

a. Elimination de l'aluminium d'une zéolite bêta :

Dans un erlenmeyer de 1 litre muni d'un barreau magnétique, on a introduit 50 g d'une zéolite β commerciale (Zeolyst International, ZEOLYST™ CP 811E-75, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$ mol/mol, 12 g Al/kg) et 200 ml de HNO_3 14 N (65%).

On a chauffé la suspension sous agitation à 80 °C pendant 4 h puis on l'a refroidie, filtrée et on a lavé le solide recueilli à l'eau déminéralisée jusqu'à pH neutre. On a séché ce solide durant 16 h à 175 °C dans une étuve ventilée. On a répété deux fois l'ensemble des opérations précédentes. On a ensuite calciné le solide sous air pendant 10 h à 550 °C.

La teneur résiduelle en Al était de 0,7 g/kg ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1\ 280$ mol/mol). La structure cristallographique n'a pas été modifiée par le traitement.

b. Greffage du Ti

Dans un tube à réaction en pyrex de dimensions 28x25x90 mm fermé à une extrémité et prolongé par un autre tube de dimensions 18x15x95 mm, on a introduit 4,00 g de la zéolite-β désaluminisée selon la procédure décrite ci-dessus. Le système a été porté à 120 °C et maintenu sous vide (3 mbar) pendant une heure, puis refroidi sous azote. On a ensuite introduit, sous azote, 0,31 g de dichlorodicyclopentadiényltitane (TiCp_2Cl_2) dans le tube. On a mis le tube sous vide (3 mbar) et on l'a scellé. On l'a ensuite mis en rotation à 60 tours/min dans un four horizontal. On l'a alors porté à 300 °C en 1 h, maintenu à cette température pendant 4 h, puis chauffé à 310 °C pendant 16 h. Après refroidissement, on a ouvert le tube et on a calciné le solide obtenu sous air pendant 10 h à 550 °C.

La structure cristalline β a été confirmée par diffraction de RX. La teneur en Ti était de 16,2 g Ti/kg.

Exemple 2 - Synthèse d'une zéolite Ti-Y

La procédure de synthèse est identique à celle de l'exemple 1, sauf que la zéolite de départ est une zéolite USY commerciale (CU Chemie Uetikon AG, ZEOCAT® Z6-05-02, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6,7$ mol/mol, 107 g Al/kg).

La structure cristalline Y est confirmée par diffraction de RX. La teneur en Ti était de 16,2 g Ti/kg. La teneur en Al était de 24 g Al/kg.

Exemple 3 - Synthèse d'une silicalite Ti-MCM-41

a. Synthèse d'une silicalite de type MCM-41

Dans un flacon de 500 ml en polyéthylène, on a introduit sous balayage d'azote 41,5 g de tétraéthylorthosilicate. On a ensuite ajouté, en 0,5 h, 100 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 5 % poids (agent hydrolysant). On a introduit ensuite une solution constituée de 24,3 g de
5 bromure de cétyltriméthylammonium (agent structurant) préalablement dissous dans un mélange de 10 g d'éthanol et de 60 g d'eau. On a agité la suspension obtenue pendant 0,5 h puis on l'a transvasée dans un autoclave téflonné. Ce dernier a été porté à 135 °C pendant 24 h sous pression autogène et sans agitation. Après refroidissement, le solide a été récupéré par filtration puis lavé
10 une fois avec 200 ml d'eau désionisée et quatre fois avec 200 ml d'éthanol. Il a ensuite été séché 12 h sous air à 135 °C puis porté à 540 °C sous air à 1 °C/min et calciné 6 h sous air à cette température.

Le spectre de diffraction de RX du solide présentait une seule raie correspondant à une distance réticulaire de 3.1 nm.

15 b - Greffage du Ti

Dans un erlenmeyer de 500 ml muni d'un barreau magnétique, surmonté d'un robinet à 3 voies et préalablement purgé sous azote sec, on a introduit 4,5 g de l'échantillon obtenu selon la procédure décrite ci-dessus. Le système a été porté à 120 °C et maintenu sous vide (3 mbar) pendant 1 h puis refroidi sous
20 azote. On a ensuite ajouté 180 ml de CHCl_3 séché sur tamis moléculaire 4Å et on a agité la suspension à température ambiante.

Dans un erlenmeyer de 250 ml muni d'un barreau magnétique, surmonté d'un robinet à 3 voies et préalablement purgé sous azote sec, on a introduit 1,38 g de TiCp_2Cl_2 puis on a ajouté 120 ml de CHCl_3 séché sur tamis moléculaire 4Å.
25 On a obtenu une solution rouge. Cette solution a ensuite été ajoutée sous azote à la suspension de zéolite et le mélange a été agité durant 0,5 h à température ambiante.

On a ensuite ajouté sous azote 45,0 g de triéthylamine séchée sur un tamis moléculaire 4Å et on a maintenu le système sous agitation pendant 2 h à
30 température ambiante.

La suspension obtenue a été filtrée sous azote et le solide recueilli a été lavé, sous azote, avec 3 fois 50 ml de CHCl_3 séché sur tamis moléculaire 4Å, puis il a été séché sous vide à 120 °C pendant 16 h puis calciné sous air pendant 10 h à 550 °C.

35 La teneur en Ti était de 14,9 g Ti/kg.

Exemple 4 - Silylation d'une zéolite Ti-bêta par le N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA)

Dans un erlenmeyer de 250 ml muni d'un barreau magnétique, surmonté d'un robinet à 3 voies et préalablement purgé sous azote sec, on a introduit 2,5 g de zéolite Ti-bêta obtenue à l'exemple 1. Le système a été porté à 120 °C et
5 maintenu sous vide (3 mbar) pendant 1 h puis refroidi sous azote. On a ensuite ajouté sous azote, 40 g d'une solution de BSTFA (agent de silylation) obtenue par dissolution de 25 g de BSTFA dans 205 g de toluène préalablement séché sur tamis moléculaire 4Å. La suspension a été agitée pendant 2 h à température
10 ambiante.

La suspension obtenue a été filtrée sous azote et le solide recueilli a été lavé, sous azote, avec 2 fois 50 ml de toluène séché sur tamis moléculaire 4Å, puis il a été séché sous vide à 25 °C pendant 16 h.

Exemple 5 - Silylation d'une zéolite Ti-Y par le BSTFA

On a reproduit la procédure de l'exemple 4 en utilisant la zéolite Ti-Y
15 obtenue par la procédure de l'exemple 2.

Exemple 6 - Silylation d'une silicalite Ti-MCM-41 par le BSTFA

On a reproduit la procédure de l'exemple 4 en utilisant la silicalite Ti-MCM-41 obtenue par la procédure de l'exemple 3.

20 Exemple 7 - Silylation d'un cogel Si-Ti commercial par le BSTFA

On a reproduit la procédure de l'exemple 4 en utilisant un cogel Si-Ti commercial (Crosfield Catalysts, EP 50 silica/titania cogel, 26 g Ti/kg).

Exemple 8 - Silylation d'une silicalite Ti-MCM-41 par le mélange chlorotriméthylsilane(TMCS)/hexaméthylidisiloxane (HMDSO)
25

Dans un erlenmeyer de 250 ml muni d'un barreau magnétique, surmonté d'un robinet à 3 voies et préalablement purgé sous azote sec, on a introduit 2,5 g de la silicalite Ti-MCM-41 obtenue par la procédure de l'exemple 3. Le système a été porté à 120 °C et maintenu sous vide (3 mbar) pendant 1 h puis refroidi
30 sous azote. On a ensuite ajouté sous azote, 125 g d'un mélange (agent de silylation) constitué de 50 g de TMCS et de 75 g de HMDSO puis on a porté le système à reflux sous courant d'azote pendant 16 h. La suspension a été placée dans un évaporateur rotatif et les réactifs en excès ont été éliminés à 80 °C sous un vide de 30 mbar.

35 Le solide recueilli a ensuite été lavé avec 4 fois 200 ml d'acétone puis séché sous vide 16 h à température ambiante.

Exemples 9 à 17 : Oxydation de composés soufrés

On a utilisé une solution synthétique de benzothiophène (BT) et dibenzothiophène (DBT) dans le toluène pour simuler un mélange d'hydrocarbures contenant des composés soufrés. Les composés du type benzo- et dibenzothiophènes sont difficiles à éliminer par hydrodésulfuration et contribuent majoritairement à la teneur en S de certains produits pétroliers.

Dans un réacteur double enveloppe en pyrex équipé d'un agitateur à pales et surmonté d'un réfrigérant refroidi à -20°C , on a introduit 80 g d'une solution de benzothiophène (BT, 5,249 g/kg) et de dibenzothiophène (DBT, 7,188 g/kg) dans le toluène, ce qui correspondait à une teneur en S de 2 500 ppm en poids, 1,0 g de solide au Ti et 12,25 ml d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 37,8 % en poids. Le mélange a été agité pendant 1 h à 25°C puis pendant 4 h à 50°C .

Les teneurs en BT et DBT ont été déterminées par chromatographie en phase vapeur après différentes durées de réaction. Elles permettent de déterminer le taux de conversion des composés soufrés, défini comme :

$100 \times (\text{nombre de moles de composés soufrés initialement présents} - \text{nombre de moles de composés soufrés non oxydés}) / (\text{nombre de moles de composés soufrés initialement présents})$.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1. Les taux de conversion des composés soufrés sont donnés après 2 et 5 h.

Tableau 1

Exemple	Catalyseur	Taux de conversion (mol %) après	
		2 h	5 h
9	Ti-bêta (exemple 1)	67,3	94,8
10	Ti-Bêta silylée (exemple 4)	99,2	99,2
11	Ti-Y (exemple 2)	67,6	90,7
12	Ti-Y silylée (exemple 5)	99,8	100
13	Ti-MCM-41 (exemple 3)	< 5	< 5
14	Ti-MCM-41 silylée (exemple 6)	97,3	99,6
15	Ti-MCM-41 silylée (exemple 8)	85,3	97,9
16	Cogel Si-Ti	< 1	< 1
17	Cogel Si-Ti silylé (exemple 7)	64,5	98,5

Exemples 18 à 21 : Oxydation de composés soufrés

Les conditions d'oxydation sont celles des exemples précédents sauf que le composé soufré à oxyder est le 4,6-diméthylthiophène dissous à raison de 160 ppm de S dans le toluène.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2. Les taux de conversion du composé soufré sont donnés après 2 et 3 h de réaction à 50 °C.

Tableau 2

Exemple	Solide au Ti	Taux de conversion (mol %) après	
		2 h	3 h
18	Ti-Y (exemple 2)	< 5	< 5
19	Ti-Y silylée (exemple 5)	72,2	87,0
20	Ti-MCM-41 silylée (exemple 6)	30,4	40,5
21	Cogel Si-Ti silylé (exemple 7)	47,8	54,0

Exemple 22 : Oxydation de composés soufrés et de composés azotés

On a utilisé une solution synthétique de benzothiophène (BT), de dibenzothiophène (DBT), de quinoléine (Q) et d'indole (I) dans le toluène pour simuler un mélange d'hydrocarbures contenant des composés soufrés et des composés azotés.

Dans un réacteur double enveloppe en pyrex équipé d'un agitateur à pales surmonté d'un réfrigérant refroidi à - 20 °C, on a introduit 80 g d'une solution de benzothiophène (BT, 6,472 g/kg), de dibenzothiophène (DBT, 9,350 g/kg), de quinoléine (Q, 1,085 g/kg) et d'indole (I, 1,084 g/kg) dans le toluène, ce qui correspondait à une teneur en S de 3 168 ppm en poids et à une teneur en N de 247 ppm en poids, 2,0 g de solide au Ti comme obtenu à l'exemple 5 et 12,25 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 38,9 % en poids. Le mélange a été agité pendant 1 h à 25 °C puis pendant 3 h à 50 °C.

Les teneurs en BT, DBT, Q et I ont été déterminées par chromatographie en phase vapeur. Elles permettent de déterminer les taux de conversion des composés soufrés et des composés azotés, définis comme :

$$100 \times \frac{\text{nombre de moles de composés soufrés (ou de composés azotés) initialement présents} - \text{nombre de moles de composés soufrés (ou de composés azotés) non oxydés}}{\text{nombre de moles de composés soufrés (ou de composés azotés) initialement présents}}$$

Après 4 h de réaction, le taux de conversion des composés soufrés est de 100 mol % et celui des composés azotés est de 100 mol %.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de désulfuration et/ou de désazotation d'un mélange
d'hydrocarbures contenant des composés soufrés et/ou des composés azotés,
5 comprenant une étape d'oxydation au moyen de peroxyde d'hydrogène et d'un
catalyseur solide qui contient un métallo-silicate ayant subi un traitement de
silylation au moyen d'au moins un agent de silylation.

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le métallo-silicate est
choisi parmi les zéolites Ti-bêta et Ti-Y, les silices mésoporeuses contenant du
10 titane et présentant la structure cristalline du Ti-MCM-41, les silices hexagonales
mésoporeuses contenant du titane et présentant la structure cristalline du Ti-
HMS, et les cogels à base d'oxydes de silicium et de titane.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'agent de silylation
répond à la formule générale



dans laquelle

- $a + b + c + x + y + z = 4$
 $a + b + c = 1, 2, 3$
 $x + y + z = 1, 2, 3$
- 20 $a, b, c, x, y, z = 0, 1, 2, 3$
- R^1, R^2 et R^3 sont identiques ou différents et choisis parmi l'hydrogène et les
radicaux organiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone, aliphatiques,
alicycliques ou aromatiques, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
substitués ou non substitués, qui peuvent éventuellement contenir un ou
25 plusieurs hétéroatomes choisis parmi les halogènes, l'azote, l'oxygène, le
silicium, le phosphore et le soufre, R^1, R^2 et R^3 n'étant pas simultanément
l'hydrogène,
- X, Y et Z sont identiques ou différents et choisis parmi (1) l'hydrogène, (2)
un atome d'halogène, (3) un groupement nitrile, (4) un groupement azoture,
30 (5) un radical choisi parmi $-OR^4, -O-SO_2-R^4, -O-SO_2-OR^4, -SR^4, -NR^4R^5, -$
 $SiR^4R^5R^6$ dans lesquels R^4, R^5 et R^6 sont identiques ou différents et choisis
parmi tous les radicaux mentionnés dans la définition de R^1, R^2 et R^3 , (6) un
hétérocycle pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les
halogènes, l'azote, l'oxygène et le soufre, et (7) les radicaux hydrocarbonés
35 contenant jusqu'à 20 atomes de carbone et pouvant éventuellement contenir

un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les halogènes, l'azote et l'oxygène.

4 - Procédé selon la revendication 3, dans lequel l'agent de silylation est choisi parmi les alcoxysilanes, les halogénosilanes, les disilazanes, les siloxanes, les silylimidates, les silylamides, les silylaminés, les sulfonates de silyle, les sulfates de silyle, les carboxylates de silyle, les silylurées, et leurs mélanges.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'agent de silylation est mis en œuvre lors de la préparation du métallo-silicate.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'agent de silylation est mis en œuvre dans une étape ultérieure à la préparation du métallo-silicate.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'oxydation est réalisée en l'absence d'acide organique.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'oxydation est réalisée en l'absence de solvant rajouté.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'oxydation est réalisée à une température de 0 à 200 °C et en mettant en œuvre une quantité de peroxyde d'hydrogène telle que, dans le milieu réactionnel d'oxydation, le rapport molaire peroxyde d'hydrogène/[soufre et/ou azote présent(s) dans le mélange d'hydrocarbures] soit de 1 à 5000, et une quantité de catalyseur solide telle que le nombre de moles du métal mises en œuvre et rapporté au nombre de moles de peroxyde d'hydrogène présentes dans le milieu réactionnel d'oxydation soit supérieur ou égal à 0,00015 et inférieur ou égal à 0,5.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'oxydation est précédée d'une ou plusieurs étapes d'hydrodésulfuration et suivie d'une ou plusieurs étapes de séparation des composés soufrés oxydés et ou des composés azotés oxydés.

Ir Application No
PCT 02/05213

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of mailing of the international search report

01/10/2002

Authorized officer _____

De Herdt, 0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's Application No.

PCT/02/05213

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 977 009 A (FARAJ MAHMOUD K) 2 November 1999 (1999-11-02) the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/JP02/05213

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9926936	A	03-06-1999	EP 1044196 A2 JP 2001524475 T WO 9926936 A2	18-10-2000 04-12-2001 03-06-1999
FR 2802939	A	29-06-2001	FR 2802939 A1 WO 0148119 A1	29-06-2001 05-07-2001
EP 0115382	A	08-08-1984	AU 2416684 A CA 1202927 A1 EP 0115382 A1 WO 8402716 A1 JP 60500450 T NO 843369 A ZA 8400126 A	02-08-1984 08-04-1986 08-08-1984 19-07-1984 04-04-1985 23-08-1984 28-08-1985
US 6211388	B1	03-04-2001	ES 2156506 A1 CN 1250775 A JP 2000119266 A JP 2000117101 A NL 1013256 C2 NL 1013256 A1 SG 74753 A1	16-06-2001 19-04-2000 25-04-2000 25-04-2000 24-10-2001 17-04-2000 22-08-2000
US 5977009	A	02-11-1999	AU 7520998 A BR 9808450 A CN 1252014 T DE 69801565 D1 WO 9843736 A1 EP 0971789 A1 JP 2001517147 T	22-10-1998 23-05-2000 03-05-2000 11-10-2001 08-10-1998 19-01-2000 02-10-2001